

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年5月13日 (13.05.2004)

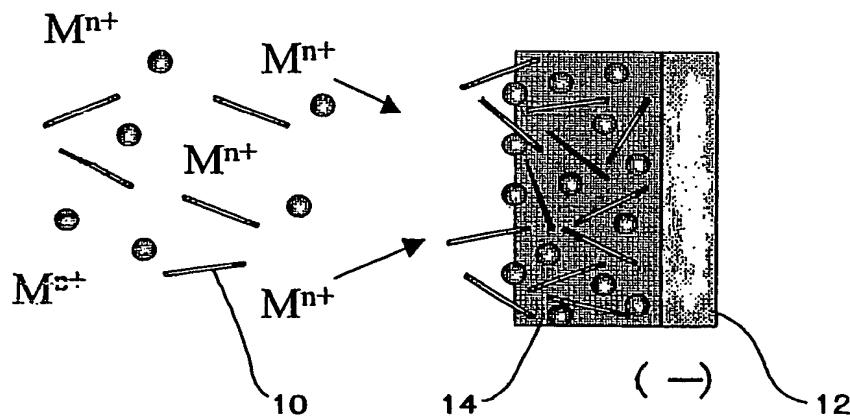
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/040044 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C25D 7/00, 15/02, C23C 18/52
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013893
- (22) 国際出願日: 2003年10月29日 (29.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-320407 2002年11月1日 (01.11.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 信州大学
長が代表する日本国 (JAPAN AS REPRESENTED BY
DIRECTOR GENERAL OF AGENCY OF SHINSHU
UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒390-8621 長野県 松本市 旭
3丁目1番1号 Nagano (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 新井 進
(ARAI,Susumu) [JP/JP]; 〒380-0941 長野県 長野
市 大字安茂里 526-92 Nagano (JP). 遠藤 守信
(ENDO,Morinobu) [JP/JP]; 〒382-0028 長野県 須坂市
臥竜一丁目 4-8 Nagano (JP).
- (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: METAL PLATING STRUCTURE AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: めっき構造物とその製造方法



to various chemical modifications and by fluorinating the fine carbon fiber. The metal plating structure can be suitably used for incorporating a fine carbon fiber or a derivative thereof into a metal at an ordinary temperature.

(57) Abstract: A metal plating structure, characterized in that it comprises a metal plating film and, incorporated therein, a fine carbon fiber or a derivative thereof, wherein the fine carbon fiber represents a carbon fiber having a diameter of approximately 200 nm or less and an aspect ratio of approximately 10 or more; the metal plating structure, which further comprises a resin material incorporated therein; and a method for producing the metal plating structure. Examples of the derivative include substances prepared by subjecting the fine carbon fiber

(57) 要約: 金属中に微細炭素繊維もしくはその誘導体を常温で混入させることのできるめっき構造物およびその製造方法を提供する。本発明に係るめっき構造物は、めっき皮膜中に微細炭素繊維もしくはその誘導体が混入していることを特徴とする。また、さらに加えて、めっき皮膜中に樹脂材を混入させることもできる。誘導体としては、微細炭素繊維に種々の化学修飾を施したものや微細炭素繊維をフッ素化したものが含まれる。なお、微細炭素繊維とは、概ね、直径が200nm以下、アスペクト比が10以上のものをいう。

WO 2004/040044 A1

明細書

めっき構造物とその製造方法

技術分野

本発明はめっき構造物およびその製造方法に関する。

背景技術

カーボンナノチューブ(CNT)あるいはナノファイバーと呼ばれる微細炭素繊維(直径200nm以下、アスペクト比10以上)は、炭素の基本骨格(6員環)が軸方向に配列していることが特徴であり、その特徴に由来する、熱伝導性、電気伝導性、摺動特性、機械的強度等の特性に優れていることが期待でき、幅広い用途に用いられようとしている。

上記CNTの製造方法は種々知られているが、量産性の点から気相成長法が有利とされている(田中一義〔編〕「カーボンナノチューブ」化学同人出版、2001年1月30日、P.67-77)。

上記微細炭素繊維は、例えば金属中に混入した複合材料として、各種摺動材や放熱材などに用いられている。

この複合材料の製法は、溶融金属中に微細炭素繊維を添加し、攪拌、混合するという手法が一般的である。

しかしながら、上記方法では、金属と微細炭素繊維とでは比重が大きく異なることから、微細炭素繊維を均一に溶融金属中に分散するのは極めて困難であるという課題がある。

また、微細炭素繊維その他の混合物に対して熱的負荷が大きく、場合によって混合が不可能となる素材も存在する。

そこで本発明は上記課題を解決すべくなされたもので、その目的とするところは、金属中に微細炭素繊維もしくはその誘導体を常温で混入させることのできるめっき構造物およびその製造方法を提供するにある。

発明の開示

発明に係るめっき構造物は、めっき皮膜中に微細炭素繊維もしくはその誘導体が混入していることを特徴とする。誘導体としては、微細炭素繊維に種々の化学修飾を施したものや微細炭素繊維をフッ素化したものが含まれる。なお、微細炭素繊維とは、概ね、直径が200 nm以下、アスペクト比が10以上のものをいう。

めっき工程中で行えるので、常温での混入が可能となり、混入物への熱的負荷を軽減できる。

めっき皮膜は単一の金属でも、合金のめっき皮膜いずれであってもよい。

また、粉状、繊維状等の微小な樹脂材を混入させることもできる。

まためっき皮膜も電解めっきによるもの、無電解めっきによるものいずれでもよい。

微細炭素繊維の先端がめっき皮膜表面から突出しているめっき構造物とすることもできる。このめっき構造物は電界放出用エミッタとして使用できる。

微細炭素繊維の誘導体としてフッ素化炭素繊維を用いることができる。

配線パターンを、上記めっき構造物とした電子部品とすることができます。

微小歯車など、上記めっき構造物からなる機械部品を構成できる。

また、上記めっき構造物と異種金属からなるめっき構造物が多層に積層された積層体とすることもできる。この場合、積層方向と、これと直交する方向（層が伸びている方向）とで熱伝導率の異なる異方性熱伝導体として用いることができる。

また、上記めっき構造物からなるめっき層と、異種金属からなるめっき層とが交互に多数積層され、該異種金属からなるめっき層の周縁部がエッチングにより除去されることによって、前記めっき構造物からなるめっき層が空間を介して多数並列している放熱体とすることができます。

また本発明に係るめっき構造物の製造方法は、めっき液中に分散剤と微細炭素繊維もしくはその誘導体とを添加して、該分散剤によりめっき液中に微細炭素繊維もしくはその誘導体を分散させ、めっきを施して、基材表面に、微細炭素繊維もしくはその誘導体が混入しているめっき皮膜を形成することを特徴としている。

また、めっき液中に、さらに樹脂材を分散させ、基材表面に、微細炭素繊維もしくはその誘導体と共に樹脂材が混入しているめっき皮膜を形成することを特徴とする。

分散剤に、カチオン系および／またはノニオン系の界面活性剤を用いることができる。

また、分散剤にポリアクリル酸等のポリカルボン酸もしくはその塩を好適に用いることができる。

また、本発明に係るめっき液は、液中に微細炭素繊維を分散させるための分散剤としてポリアクリル酸等のポリカルボン酸もしくはその塩を含むことを特徴とする。

図面の簡単な説明

図1は、分散電気めっきの原理を示す説明図であり、

図2は、CNTの先端が突出している状態を示す説明図であり、

図3は、フォトレジストパターンを形成した状態の説明図であり、

図4は、凹部内にめっき構造物を形成した状態の説明図であり、

図5は、フォトレジストパターンを除去した状態の説明図であり、

図6は、微細歯車の説明図であり、

図7は、ピアを形成した状態の説明図であり、

図8は、多層配線パターンに形成した状態の説明図であり、

図9は、放熱フィンの説明図であり、

図10は、めっき皮膜を形成した状態の炭素繊維の説明図であり、

図11(a)は、ベース浴1を用いて攪拌下、 $2A/dm^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示し、図11(a')はその拡大図であり、図11(b)は、実施例1の浴を用いて攪拌下、 $2A/dm^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示し、図11(b')はその拡大図であり、図11(c)は、実施例2の浴を用いて攪拌下、 $2A/dm^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示し、図11(c')はその拡大図であり、

図12(a)、(b)は、図11(c')のそれぞれ拡大率の異なる拡大図であり、

図13(a)は、ベース浴1を用いて攪拌下、 $5A/dm^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示し、図13(a')はその拡大図であり、図13(b)は、実施例1の浴を用いて攪拌下、 $5A/dm^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示し、図13(b')はその拡大図であり、図13(c)は、実施例2の浴を用いて攪拌下、 $5A/dm^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示し、図13(c')はその拡大図であり、

dm^2 の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示し、図 13 (c') はその拡大図であり、

図 14 (a)、(b) は、図 13 (c') のそれぞれ拡大率の異なる拡大図であり、

図 15 (a) は、ベース浴 1 を用いて攪拌下、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示し、図 15 (a') はその拡大図であり、図 15 (b) は、実施例 3 の浴を用いて攪拌下、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示し、図 15 (b') はその拡大図であり、図 15 (c) は、実施例 4 の浴を用いて攪拌下、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示し、図 15 (c') はその拡大図であり、

図 16 (a)、(b) は、図 15 (c') のそれぞれ拡大率の異なる拡大図であり、

図 17 (a) は、ベース浴 2 を用いて攪拌下、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示し、図 17 (a') はその拡大図であり、図 17 (b) は、実施例 5 の浴を用いて攪拌下、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示し、図 17 (b') はその拡大図であり、図 17 (c) は、実施例 6 の浴を用いて攪拌下、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示し、図 17 (c') はその拡大図であり、

図 18 (a) は、ベース浴 2 を用いて攪拌下、 $5\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示し、図 18 (a') はその拡大図であり、図 18 (b) は、実施例 5 の浴を用いて攪拌下、 $5\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示し、図 18 (b') はその拡大図であり、図 18 (c) は、実施例 6 の浴を用いて攪拌下、 $5\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示し、図 18 (c') はその拡大図であり、

図 19 は、図 18 (c') の拡大図であり、

図 20 (a) は、ベース浴 2 を用いて攪拌下、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示し、図 20 (a') はその拡大図であり、図 20 (b) は、実施例 7 の浴を用いて攪拌下、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で

電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を示し、図20（b'）はその拡大図であり、図20（c）は、実施例8の浴を用いて搅拌下、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を示し、図20（c'）はその拡大図であり、

図21（a）は、ベース浴2を用いて搅拌下、 $5\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を示し、図21（a'）はその拡大図であり、図21（b）は、実施例7の浴を用いて搅拌下、 $5\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を示し、図21（b'）はその拡大図であり、図21（c）は、実施例8の浴を用いて搅拌下、 $5\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を示し、図21（c'）はその拡大図であり、

図22（a）、（b）は、図21（c'）のそれぞれ拡大率の異なる拡大図であり、

図23は、実施例9の浴を用いて微細炭素繊維表面に無電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を示す（同図aはめっき前の、同図bはめっき後を示す）。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な実施の形態を添付図面に基づいて詳細に説明する。

本発明では、めっき液中に分散剤と微細炭素繊維もしくはその誘導体を添加して、該分散剤によりめっき液中に微細炭素繊維もしくはその誘導体を分散させ、めっきを施すことにより、基材表面に、微細炭素繊維もしくはその誘導体（以下微細炭素繊維等、あるいは単に微細炭素繊維ということがある）がめっき金属に混入しているめっき皮膜を形成するのである。

図1は、分散電気めっきの模式図である。

CNT等の微細炭素繊維10もしくはその誘導体は、分散剤の存在によりめっき液中に均一に分散する。めっき中には、めっき液を搅拌するのが好ましく、これにより微細炭素繊維10等が、沈降することなく、めっき液中を浮遊する。

この状態で電解めっきを行うことによって、めっき金属が基材12表面に析出する際、基材12表面に位置している微細炭素繊維10等がめっき皮膜14中に取り込まれ、金

属と微細炭素繊維等との複合材（めっき構造物）が基材12表面に形成される。

なお、めっき方法は、直流めっきに限らず、電流反転めっき法やパルスめっき法も採用できる。

微細炭素繊維10は多少の撥水性を有し、単独ではめっき液中に分散しにくい。特にフッ素化炭素繊維の場合には分散しにくい。

そこで、分散剤を添加し、微細炭素繊維等をめっき液中に分散させるのである。

分散剤としては、特に限定されないが、電解めっきによるときは、カチオン系もしくはノニオン系の界面活性剤を用いるとよい。

カチオン系界面活性剤としては、例えば、塩化セチルトリメチルアンモニウム、臭化セチルトリメチルアンモニウム、塩化セチルピリジニウムなどを好適に用いることができる。

また、フッ素化炭素繊維を分散させるには、N-[（3-ペルフルオロオクタンスルホンアミド）プロピル] -N, N, N-トリメチルアンモニウムヨーダイド等のカチオン系界面活性剤を好適に用いることができる。

アニオン系界面活性剤としては、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、脂肪酸ナトリウム、脂肪酸トリエタノールアミン塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、モノアルキルリン酸ナトリウム等を好適に用いることができる。

フッ素化炭素繊維を分散させるには、ペルフルオロオクタンスルホン酸、ペルフルオロオクタンスルホン酸塩、N-プロピル-N-ペルフルオロオクチルスルホニルグリシンカリウム塩、リン酸ビス[2-(N-プロピルペルフルオロオクチルスルホニルアミノ)エチル]アンモニウム塩、ペルフルオロカプリル酸、ペルフルオロオクタン酸アンモニウム等のアニオン系界面活性剤を好適に用いることができる。

またノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルポリグリコシド、グリセリン脂肪酸エステル、ソルベタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、プロ

ピレングリコール脂肪酸エステルなどを好適に用いることができる。

フッ素化炭素繊維を分散させるには、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル)ペルフルオロオクタンスルホンアミド、N-ポリオキシエチレン-N-プロピルペルフルオロオクタンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-ペルフルオロオクチルスルホニルベンジルアミン等のノニオン系界面活性剤を好適に用いることができる。

これら界面活性剤は、単独でも、あるいは併用して用いてもよい。

また、分散剤として、ポリアクリル酸等のポリカルボン酸もしくはその塩を用いて好適であった。ポリアクリル酸の場合、分子量は3000～4000位のものが、均一分散性に優れていた。

めっき液は特に限定されないが、ニッケルめっき、銅めっきが特に好適であった。

あるいは、種々の金属の合金めっきであってもよい。

また、電解めっきに限らず、無電解めっきであってもよい。

無電解めっきの場合にも、図1に示すように、めっき金属が基板(基材)12表面に析出する際、めっき皮膜14中に巻き込まれるようにして微細炭素繊維等が取り込まれる。

微細炭素繊維は高熱伝導性、高電気伝導性を有することから、上記のようにして得られためっき構造物も、高熱伝導性、高電気伝導性を有するものとなる。したがって放熱板、電気材料などの種々の用途に用いることができる。

また、図2に示すように、微細炭素繊維10の先端がめっき皮膜14表面から突出するようにしてめっき皮膜14に固定される状況が生じる。特にめっき皮膜14が銅めっき皮膜の場合に図2に示す状況が顕著に生じた。

図2に示されるように、多数の微細炭素繊維10が先端を突出してめっき皮膜14に固定されためっき構造物は、電解放出用エミッタとして好適に使用できる。

カーボンナノチューブ(CNT)からの電界放出(field emission)が検討され、ディスプレー用材料としての有用性に注目されているところである。

この電界放出を実現するためには、強電界を得る必要がある。そのためにエミッタ材料として先端を鋭く尖らせる必要がある。この点、CNTは、アスペクト比が大きく、鋭い先端をもち、化学的に安定で機械的にも強靭であって、かつ高温での安定性にも優

れていて、電界放出のエミッタ材料として有用である。

従来、CNTは、多数本のCNTを、基板上にスクリーン印刷法などによって向きを揃えて固定されることによって、発光デバイスにおける、大きな面積を有する冷陰極に形成されていた。

しかし、上記のように、多数本のCNTを、基板上にスクリーン印刷法などによって向きを揃えてするのは、必ずしも容易ではない。この点、本実施の形態におけるめっき法によれば、めっき工程中において、CNT（微細炭素繊維）が起立した状態でめっき皮膜に固定されるので、多数の電界放出端を有する電界放出エミッタを容易に形成できる。

図3～図5は微小な機械部品の製造工程を示す。

図3に示すように、基板12上にフォトリソグラフィーにより、凹部17を有するレジストパターン16を形成する。次に図4に示すように、この凹部17内に微細炭素繊維10が混入するめっき構造物18を上記のようにして形成し、次に図5に示すようにレジストパターン16を除去することによって、基板12上に柱状のめっき構造物18を形成することができる。基板12からめっき構造物18を剥離することによって、例えば図6に示すような、極めて微細な歯車20を形成することができる。これらめっき構造物18（20）は、微細炭素繊維が含有されていることから、極めて強度が高く、耐久性に優れる柱状部品とすることができます。

図7～図8は電子部品の一例たる多層回路基板を形成する場合の説明図である。

図7に示すように、下層の配線パターン21上に絶縁層22を絶縁性樹脂を塗布するなどして形成し、この絶縁層22にレーザー加工等によって配線パターン21が底面に露出するピアホール23を形成し、このピアホール23内に、上記と同様のめっき工程により微細炭素繊維が混入するめっき構造物（ピア）24を形成する。

次に図8に示すように、絶縁層22上にピア24が露出する所要のレジストパターン25をフォトリソグラフィーにより形成し、次いで上記と同様のめっき工程により、無電解めっき、次いで電解めっきを施して（アディティブ法）、ピア24に電気的に接続する、微細炭素繊維を含有するめっき構造物からなる配線パターン26を形成する。このようにして、微細炭素繊維を含有するめっき構造物からなる配線パターンを有する多層の回路基板を形成することができる。

上記微細炭素繊維を含有する配線パターン26は電気伝導性に優れるものである。

なお、アディティブ法でなく、無電解めっき、電解めっきにより上記めっき皮膜（めっき構造物）を全面に形成し、このめっき皮膜をエッチングして所要の配線パターンに形成するようにしてもよい（サブトラクティブ法）。

なお、図示しないが、半導体チップ上にポリイミド樹脂層（絶縁層）を形成し、このポリイミド樹脂層上に、半導体チップの電極に接続する再配線パターンを、上記微細炭素繊維を含有するめっき構造物によって形成するようにしてもよい。この再配線パターンの適所に外部接続用のバンプを形成することによって、半導体チップの電極位置を再配置するものである。

この場合の再配線パターンは、電気伝導性ばかりでなく、熱伝導性にも極めて優れるので、半導体チップの放熱経路となり、放熱性を高めることができる。

図9は放熱体に適用した例を示す。

まず、上記微細炭素繊維を含むめっき構造物からなるめっき層（例えばCNTを含む銅めっき層）31と、このめっき層31とは異なる金属（例えばニッケル）からなるめっき層（微細炭素繊維を含んでも含まなくともよい）32とが交互に多数積層されるように積層物をめっきにより形成する。この積層体自身、めっき層の積層方向と、これと直交する方向（層が伸びている方向）とで熱伝導率の異なる異方性熱伝導体として用いることができる。特にめっき層32に微細炭素繊維を含まない場合、微細炭素繊維を含むめっき層31の方が熱伝導率が高いので、好適な異方性熱伝導体となる。なお、この積層体は、3つ以上の異なる金属からなるめっき層の積層体であってもよい。

この積層体の、例えばめっき層32の周縁部をエッチングにより除去することによって、微細炭素繊維を含むめっき構造物からなるめっき層31が微小空間を介して多数並列している構造をなす放熱体30を形成できる。めっき層31が極めて放熱性に優れるものであり、このめっき層31が多数並列されて表面積が大なるものであることから、この放熱体30は極めて高い放熱性を示す。

次に、CNT等の微細炭素繊維は、フッ素化することによって、フッ素化炭素繊維になることが知られている。

例えば次の条件によってフッ素化する。

すなわち、微細炭素繊維（CNT）をニッケルポートに充填し、フッ素化用のニッケ

ル管中に設置し、フッ素との反応温度を340℃、フッ素分圧460mmHg、窒素分圧310mmHgで、72時間程度フッ素と反応させることによってC_xF_yで表される構造をもつフッ素化炭素繊維が形成される。

なお、フッ素化を促進させるために、フッ化銀などの触媒を用いることができる。

このフッ素化炭素繊維は、撥水性に優れることが知られている。

このフッ素化炭素繊維を、上記と同様にして、上記と同様の分散剤と共にめっき液に添加し、めっき液中に均一に分散させ、めっき液を攪拌しつつめっきを行うことによって、図1と同様にして、めっき金属が基材12表面に析出する際、基材12表面に位置しているフッ素化炭素繊維がめっき皮膜14中に取り込まれ、金属とフッ素化炭素繊維との複合材（めっき構造物）が基材12表面に形成される。

この複合材も撥水性に優れたものとなった。

また、めっき液中に、例えばテフロン（登録商標）等のフッ素樹脂などの、樹脂からなる微粉末あるいは微細繊維を分散させ、めっきを行うことによって、フッ素化炭素繊維と共に樹脂の微粉末、微細繊維をめっき皮膜中に取り込むことができる。この3つの素材からなる複合材も撥水性に優れる。

なお、フッ素化炭素繊維でなく、上記微細炭素繊維と、微粉末、微細繊維からなる樹脂と、めっき金属との3種混合物からなる複合材とすることもできる。

図10は、微細炭素繊維（CNT）10の表面に、めっき皮膜34を形成した炭素繊維を示す。

このめっき皮膜34は、無電解めっき液中に上記と同様の分散剤と共にCNTを分散させて、CNT表面に無電解めっき皮膜34を形成したものである。CNT10をめっき液中に分散させることによって、CNT10表面に無電解めっき皮膜34を均一厚さに形成することができる。

このように表面にめっき金属皮膜を形成した炭素繊維は、比重もそれなりに大きくなり、金属との相容性も良好なことから、溶融金属中に均一に分散させることができ、金属との均一な複合材を形成することができる。また、樹脂中に分散させて、樹脂との複合材とすることもできる。さらには、表面に上記めっき皮膜が形成された炭素繊維を接着剤樹脂中に混入して導電性樹脂とすることもできる。

実施例

ベース浴 1

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 M
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2M
H_3BO_3	0.5M

実施例 1

ベース浴 1 +	
PA5000	$2 \times 10^{-4}\text{M}$
(ベース浴に PA5000 を添加)	

実施例 2

ベース浴 1 +	
PA5000	$2 \times 10^{-4}\text{M}$
CNT	2 g / l
(なお、PA5000 は、分子量 5000 のポリアクリル酸)	

上記ベース浴 1、実施例 1、実施例 2 の浴を用いて、攪拌下、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真をそれぞれ図 11 (a)、(a')、図 11 (b)、(b')、図 11 (c)、(c') に示す (a'、b'、c' は、a、b、c をそれぞれ拡大したもの。以下の実施例において同じ)。また図 12 (a)、(b) は、図 11 (c') の拡大率の異なるさらなる拡大図である。

図 11 (a)、(a') から明らかなように、ニッケルめっき皮膜の表面は比較的荒れているが、図 11 (b)、(b') に示されるように、ポリアクリル酸を添加することによって表面の平滑性が生じ、光沢めっき皮膜が得られた。ポリアクリル酸は CNT の分散剤として作用すると共に、光沢剤としても作用する。図 11 (c)、(c') から明らかなように、CNT はニッケルめっき皮膜中に取り込まれている。特に図 11 (c')、図 12 から明らかなように、ニッケルめっき金属は CNT 表面に粒状に成長し、CNT を覆い、やがて、粒状のめっき金属が連続し、CNT がニッケルめっき皮膜中に取り込まれる状

態となるのである。

図13 (a)、(a')、図13 (b)、(b')、図13 (c)、(c')は、上記ベース浴1、実施例1、実施例2の浴を用いて、攪拌下、 $5\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真をそれぞれ示す。図14 (a)、(b)は、図13 (c')の拡大率の異なるさらなる拡大図である。このように電流密度を変えても、図11に示す場合とほとんど同様の結果が得られた。

実施例3

ベース浴1 +	
PA25000	$2\times10^{-4}\text{M}$

実施例4

ベース浴1 +	
PA25000	$2\times10^{-4}\text{M}$
CNT	$2\text{g}/1$

(なお、PA25000は、分子量25000のポリアクリル酸)

実施例3、実施例4は、ポリアクリル酸に分子量25000のものを用いた他はそれぞれ実施例1、実施例2と同じである。

図15 (a)、(a')、図15 (b)、(b')、図15 (c)、(c')は、上記ベース浴1、実施例3、実施例4の浴を用いて、攪拌下、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真をそれぞれ示す。図16 (a)、(b)は、図15 (c')の拡大率の異なるさらなる拡大図である。このようにポリアクリル酸に分子量25000のものを用いても、図11に示す場合とほとんど同様の結果が得られた。

また、電流密度を $5\text{A}/\text{dm}^2$ に変更した場合も同様の結果が得られた。

ベース浴2

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.85M
H_2SO_4	0.55M

実施例5

ベース浴2 +

PA5000 $2 \times 10^{-4} M$

実施例6

ベース浴2 +

PA5000 $2 \times 10^{-4} M$

CNT 2 g/l

(なお、PA5000は、分子量5000のポリアクリル酸)

上記ベース浴2、実施例5、実施例6の浴を用いて、攪拌下、 $2A/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真をそれぞれ図17(a)、(a')、図17(b)、(b')、図17(c)、(c')に示す。

図17(b)、(b')、図17(c)、(c')から明らかなように、ポリアクリル酸を添加した場合、 $2A/\text{dm}^2$ の電流密度の条件下では、めっき皮膜の表面が荒れてしまい、実用に至らなかった。

図18(a)、(a')、図18(b)、(b')、図18(c)、(c')は、上記ベース浴2、実施例5、実施例6の浴を用いて、攪拌下、 $5A/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真をそれぞれ示す。図19は図18(c')のさらなる拡大図である。図18(a)、(a')から明らかなように、銅めっき皮膜の表面は比較的荒れているが、図18(b)、(b')に示されるように、ポリアクリル酸を添加することによって、また電流密度を $5A/\text{dm}^2$ と上げることによって、表面の平滑性が生じ、光沢めっき皮膜が得られた。ポリアクリル酸はCNTの分散剤として作用すると共に、光沢剤としても作用する。図18(c)、(c')から明らかなように、CNTはニッケルめっき皮膜中に取り込まれている。なお、図19に示すように、ニッケルめっきの場合とは異なり、銅めっきの場合には、めっき金属がCNT表面にはほとんど粒状に成長せず、直接基板上に析出して、この析出銅めっき皮膜内にCNTが巻き込まれるかたちで固定されることが判明した。また、図19に示されるように、銅めっき

皮膜の表面では、該表面からCNTの先端が突出していることが顕著に観察される。この突出端が電界電子放出端として機能する。

実施例7

ベース浴2 +

PA25000	$2 \times 10^{-4} M$
---------	----------------------

実施例8

ベース浴2 +

PA25000	$2 \times 10^{-4} M$
---------	----------------------

CNT	2g / l
-----	--------

(なお、PA25000は、分子量25000のポリアクリル酸)

上記ベース浴2、実施例7、実施例8の浴を用いて、攪拌下、 $2A/dm^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真をそれぞれ図20(a)、(a')、図20(b)、(b')、図20(c)、(c')に示す。

図20(b)、(b')、図20(c)、(c')から明らかなように、ポリアクリル酸に分子量25000のものを用いても、 $2A/dm^2$ の電流密度の条件下では、めっき皮膜の表面が荒れてしまい、実用に至らなかった。

図21(a)、(a')、図21(b)、(b')、図21(c)、(c')は、上記ベース浴2、実施例7、実施例8の浴を用いて、攪拌下、 $5A/dm^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真をそれぞれ示す。図22(a)、(b)は、図21(c')の拡大率の異なるさらなる拡大図である。図21(a)、(a')から明らかなように、銅めっき皮膜の表面は比較的荒れているが、図21(b)、(b')に示されるように、ポリアクリル酸を添加することによって、また電流密度を $5A/dm^2$ と上げることによって、表面の平滑性が生じ、光沢めっき皮膜が得られた。ポリアクリル酸はCNTの分散剤として作用すると共に、光沢剤としても作用する。図21(c)、(c')から明らかなように、CNTはニッケルめっき皮膜中に取り込まれている。なお、図22に示すように、ニッケルめっきの場合とは異なり、銅めっきの場合には、めっき金属

がCNT表面にはほとんど粒状に成長せず、直接基板上に析出して、この析出銅めっき皮膜内にCNTが巻き込まれるかたちで固定されることが判明した。また、図22に示されるように、銅めっき皮膜の表面では、該表面からCNTの先端が突出していることが顕著に観察される。この突出端が電界電子放出端として機能する。

実施例9

微細炭素繊維（VGCF：商品名）0.2g／1に 2×10^{-5} MのPA5000を添加し、超音波により純水中にVGCFを分散させ、これを濾紙にて濾過したものを、10g／1 SnCl₂+10ml／1 HCl 溶液中で25℃、5分間浸漬処理し、これを濾過した。さらに濾過物を、100mg／1 PdCl₂+10ml／1 HCl 溶液中で25℃、5分間処理し、これを濾過した。さらに濾過物を以下の組成の無電解ニッケルめっき浴（アンモニアによりpH=9に調整）で35℃、15分間無電解めっきを行った。

H ₂ SO ₄	20g／1
次亜磷酸ナトリウム	20g／1
クエン酸ナトリウム	20g／1

処理前（図23a）と無電解ニッケルめっき後（図23b）のVGCFの走査型電子顕微鏡（SEM）写真を図23に示す。この図から、VGCF表面に無電解ニッケルめっき皮膜がコーティングされていることが明らかである。

発明の効果

以上のように、本発明によれば、めっき金属中に微細炭素繊維もしくはその誘導体を混入させためっき構造物およびその製造方法を提供できる。

請 求 の 範 囲

1. めっき皮膜中に微細炭素繊維もしくはその誘導体が混入していることを特徴とするめっき構造物。
2. めっき皮膜が単一の金属からなることを特徴とする請求項1記載のめっき構造物。
3. めっき皮膜が合金めっき皮膜であることを特徴とする請求項1記載のめっき構造物。
4. 樹脂材が混入していることを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載のめっき構造物。
5. めっき皮膜が電解めっき皮膜であることを特徴とする請求項1～4いずれか1項記載のめっき構造物。
6. めっき皮膜が無電解めっき皮膜であることを特徴とする請求項1～4いずれか1項記載のめっき構造物。
7. 微細炭素繊維の先端がめっき皮膜表面から突出していることを特徴とする請求項1～6いずれか1項記載のめっき構造物。
8. 微細炭素繊維の誘導体がフッ素化炭素繊維であることを特徴とする請求項1～6いずれか1項記載のめっき構造物。
9. 配線パターンが、請求項1～6いずれか1項記載のめっき構造物からなる電子部品。
10. 請求項1～6いずれか1項記載のめっき構造物からなる機械部品。
11. 請求項1～6いずれか1項記載のめっき構造物と異種金属からなるめっき構造物が多層に積層されてなる積層体。
12. 請求項1～6いずれか1項記載のめっき構造物からなるめっき層と、異種金属からなるめっき層とが交互に多数積層され、該異種金属からなるめっき層の周縁部がエッチングにより除去されることによって、前記めっき構造物からなるめっき層が空間を介して多数並列していることを特徴とする放熱体。
13. めっき液中に分散剤と微細炭素繊維もしくはその誘導体とを添加して、該分散剤によりめっき液中に微細炭素繊維もしくはその誘導体を分散させ、めっきを施して、基材表面に、微細炭素繊維もしくはその誘導体が混入しているめっき皮膜を形成するこ

とを特徴とするめっき構造物の製造方法。

14. めっき液中に、さらに樹脂材を分散させ、基材表面に、微細炭素繊維もしくはその誘導体と共に樹脂材が混入しているめっき皮膜を形成することを特徴とする請求項13記載のめっき構造物の製造方法。

15. 分散剤に、カチオン系および／またはノニオン系の界面活性剤を用いることを特徴とする請求項13または14記載のめっき構造物の製造方法。

16. 分散剤がポリアクリル酸等のポリカルボン酸もしくはその塩であることを特徴とする請求項13または14記載のめっき構造物の製造方法。

17. 液中に微細炭素繊維を分散させるための分散剤としてポリアクリル酸等のポリカルボン酸もしくはその塩を含むことを特徴とするめっき液。

1 / 1 3

図 1

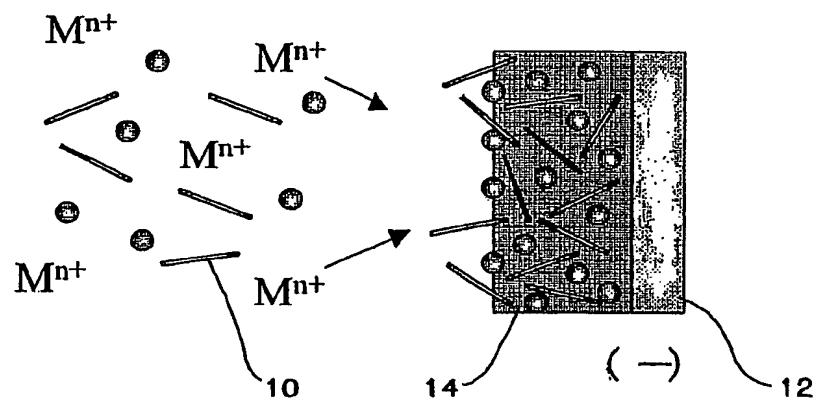


図 2

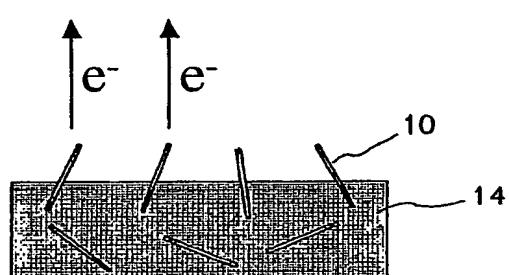


図 6

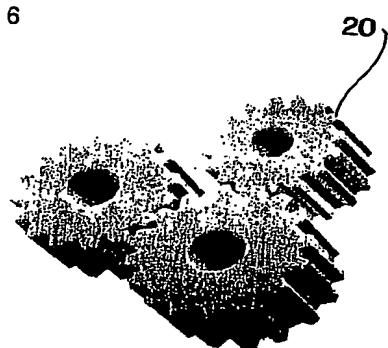


図 3

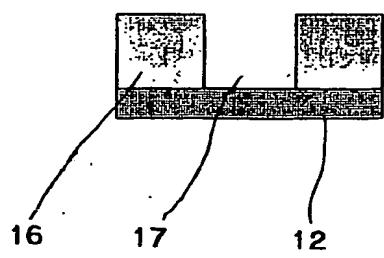


図 4

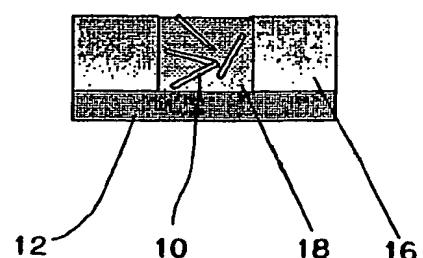
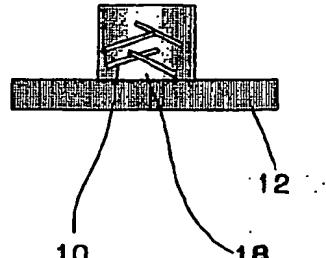


図 5



2 / 1 3

図 7

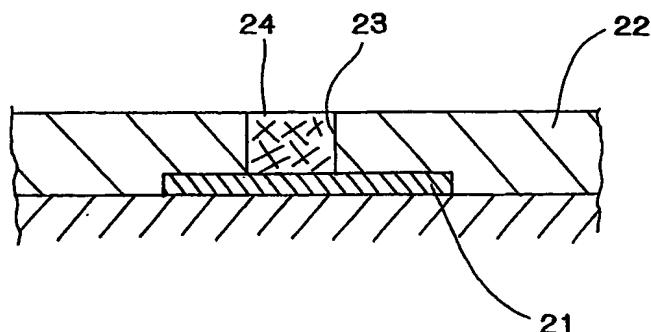


図 8

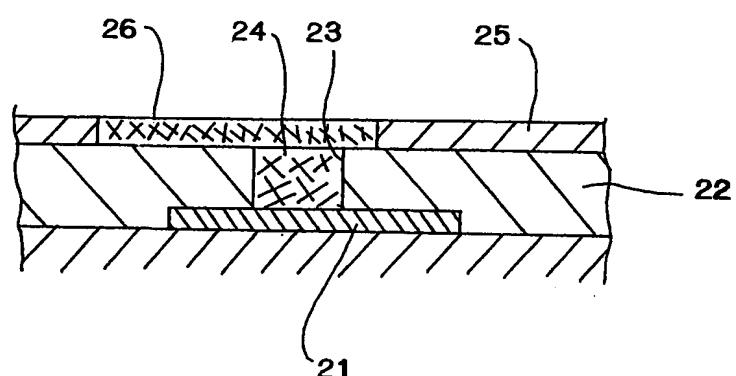


図 9

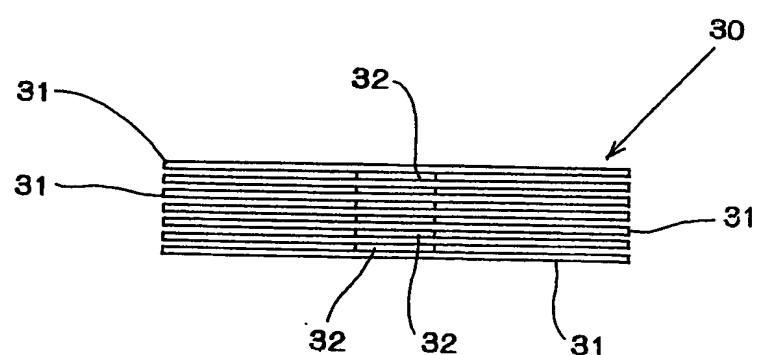
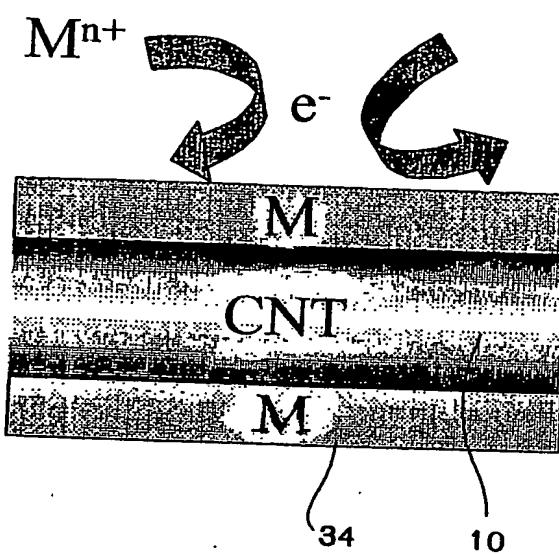


図 10



3 / 13

図 11 (a)

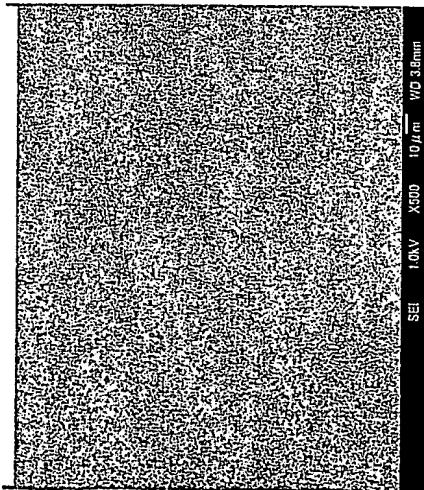


図 11 (b)

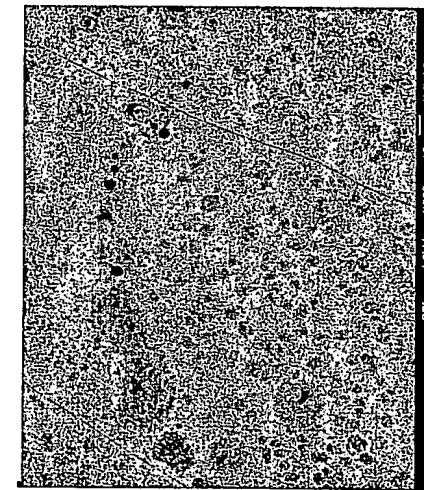


図 11 (c)

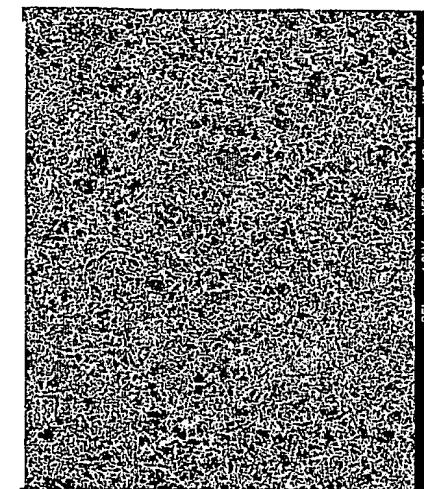


図 11 (a')

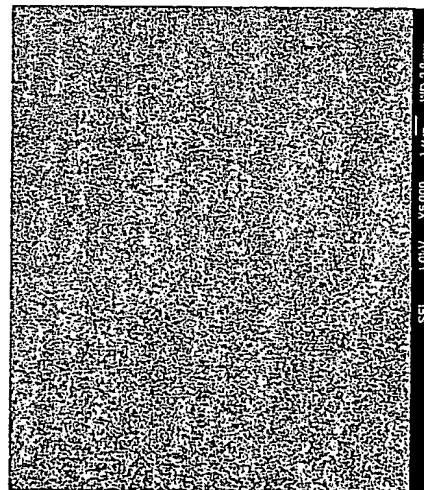


図 11 (b')

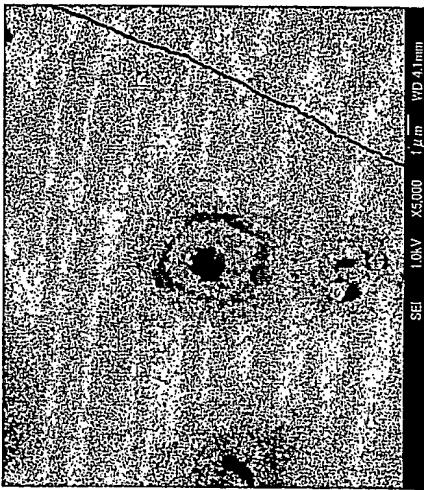


図 11 (c')

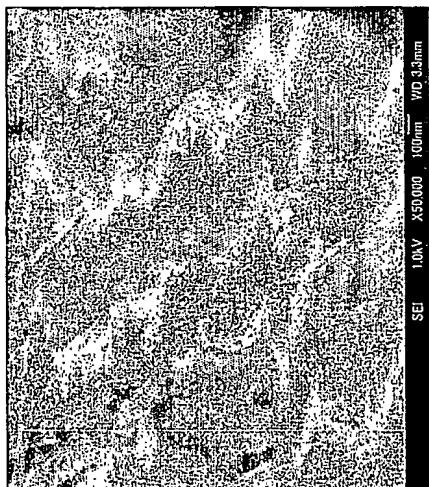


4 / 13

图 12 (a)



图 12 (b)



5 / 13

図 13 (a)

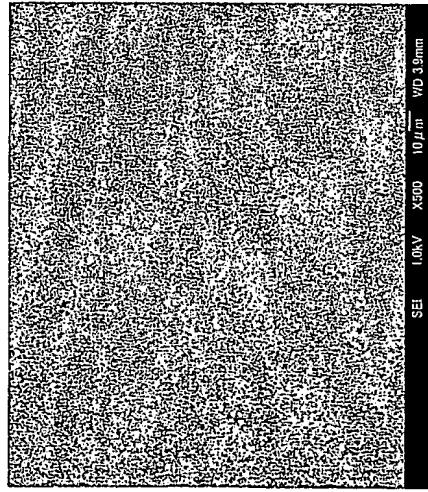


図 13 (b)

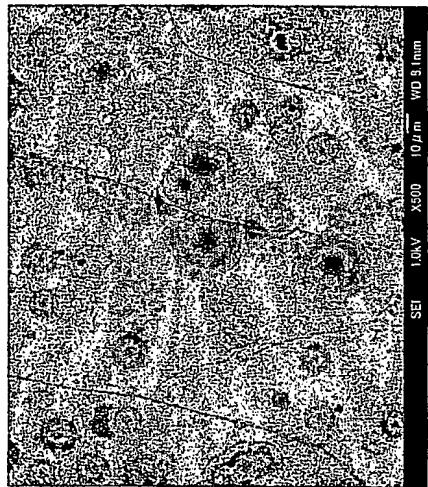


図 13 (c)

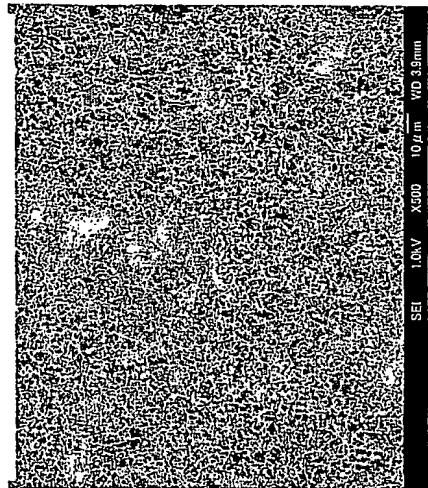


図 13 (a')

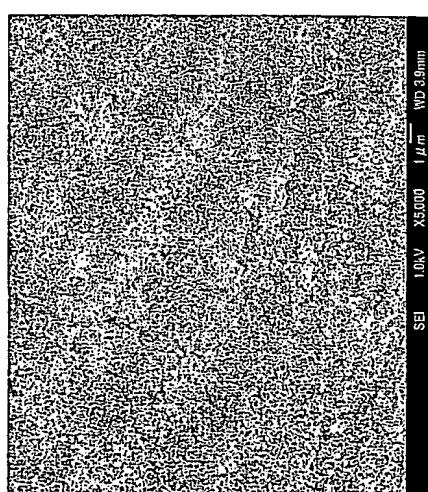


図 13 (b')

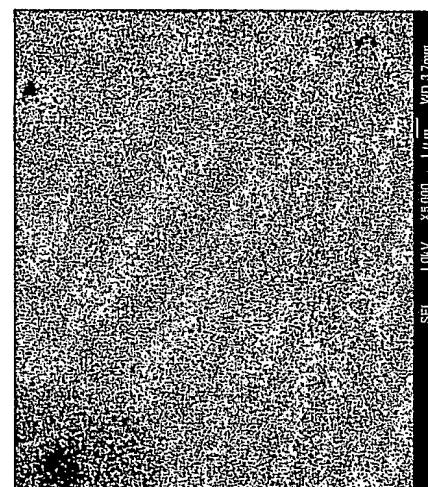


図 13 (c')



6 / 1 3

図 14 (a)



SEI 1.0kV X50,000 1 μm WD 3.5mm

図 14 (b)



SEI 10kV X50,000 100nm WD 3.5mm

7 / 13

図 15 (a)

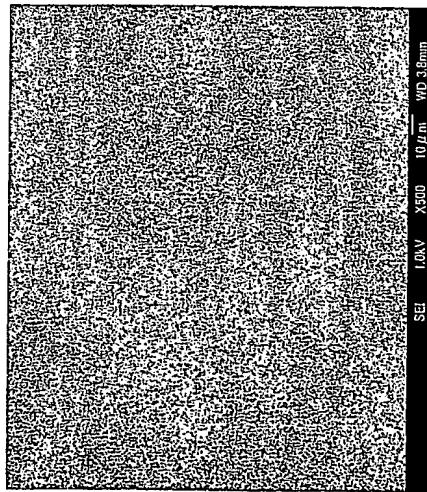


図 15 (b)

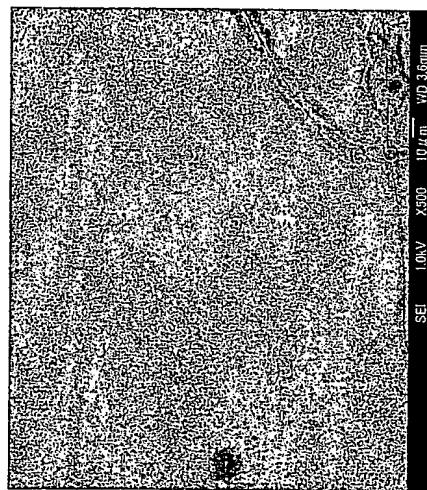


図 15 (c)

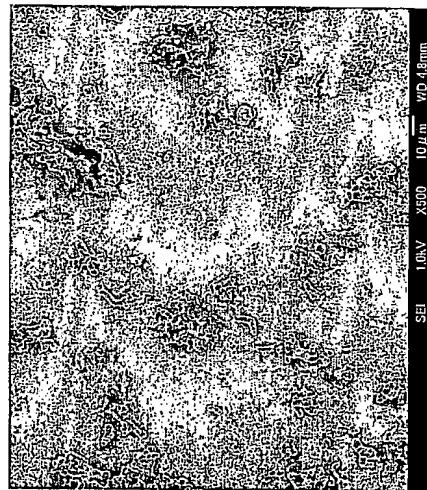


図 15 (a')

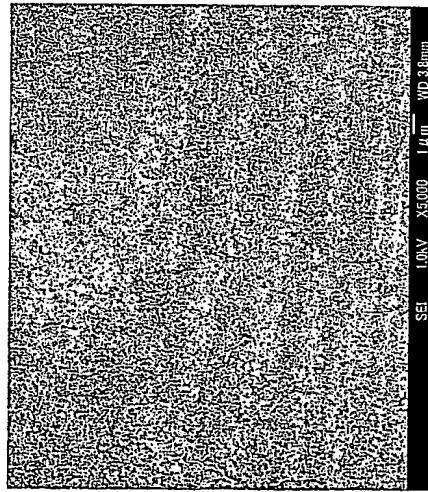


図 15 (b')

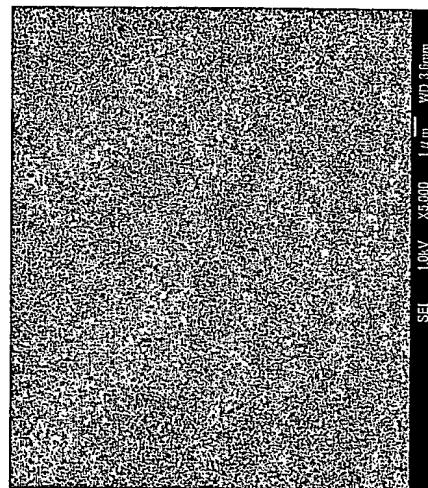
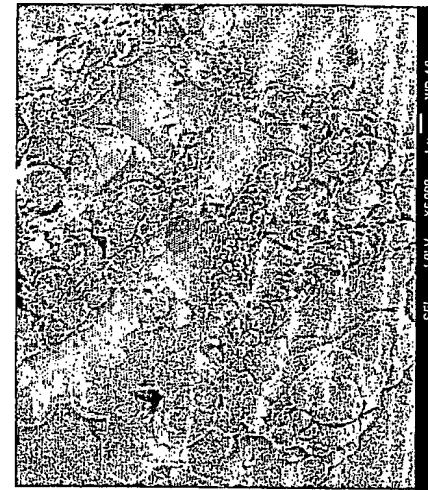


図 15 (c')



8 / 13

図 16 (b)

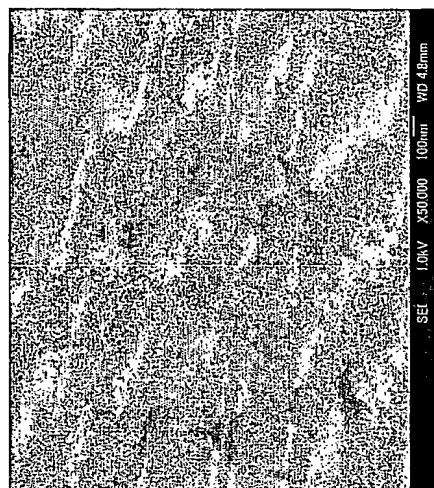


図 16 (a)



9 / 13

図 17 (a)

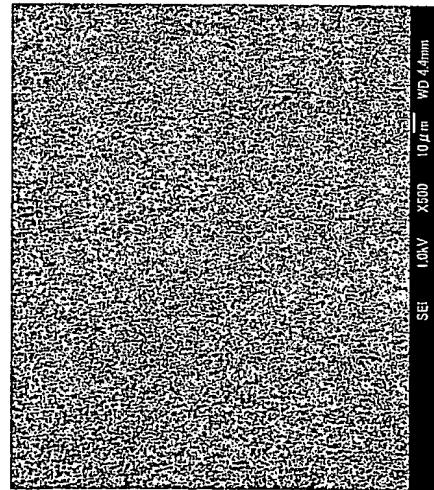


図 17 (b)

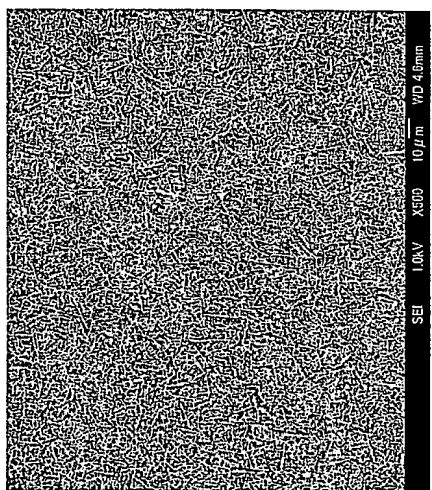


図 17 (a')

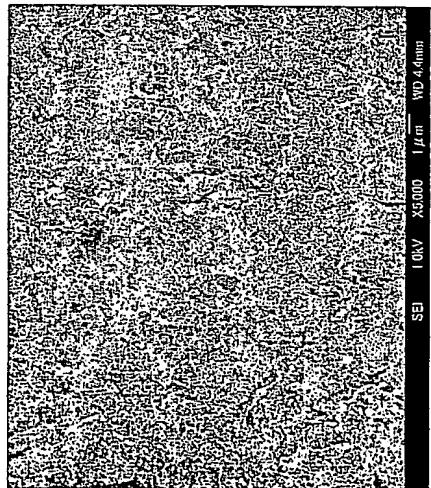
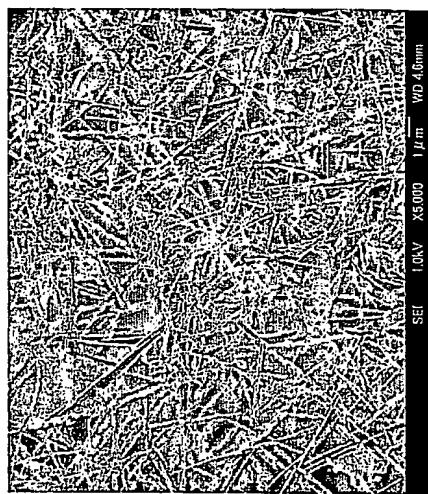


図 17 (b')

図 17 (c)



10/13

図 18 (a)

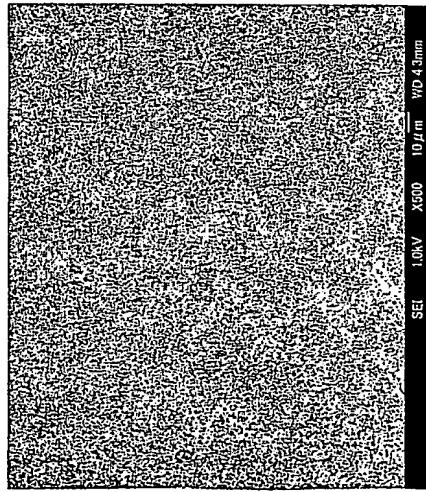


図 18 (b)

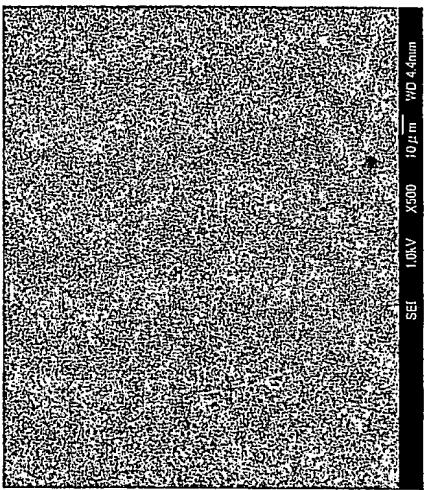


図 18 (a')

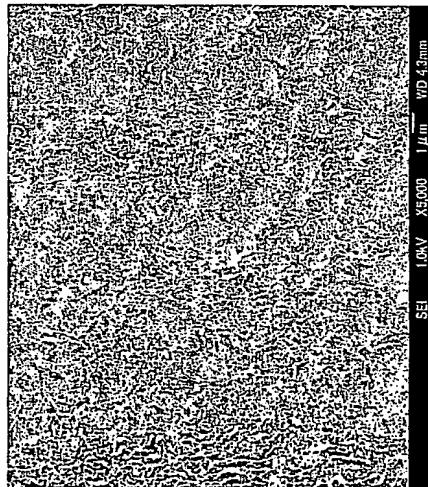


図 18 (b')

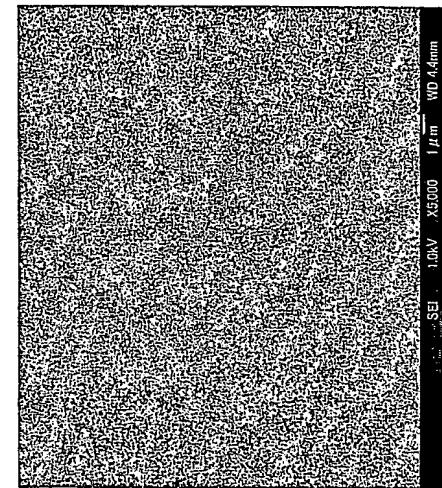


図 18 (c)

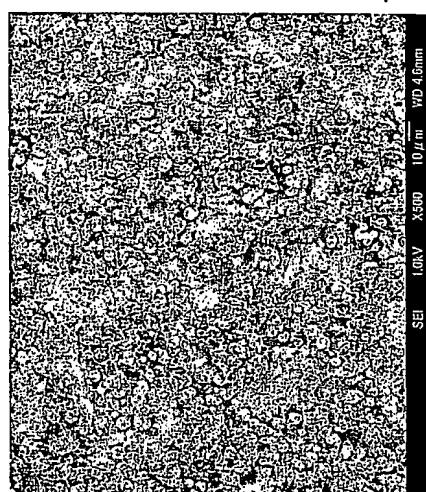
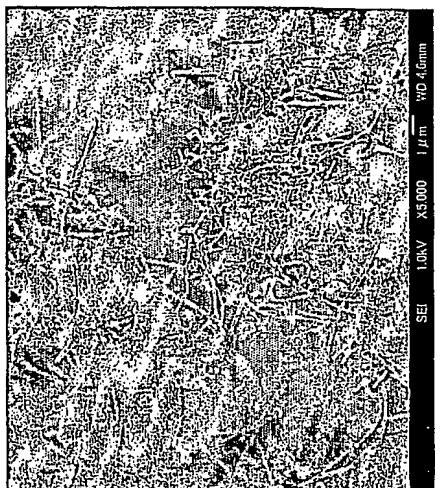


図 18 (c')



11/13

図 20 (a)

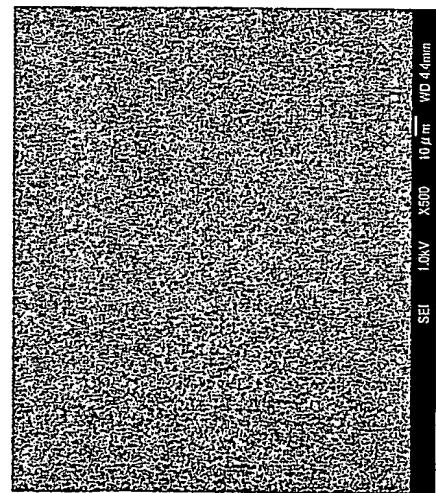


図 20 (a')

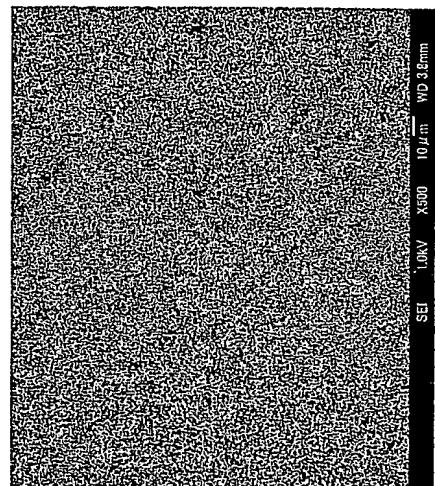


図 20 (b)

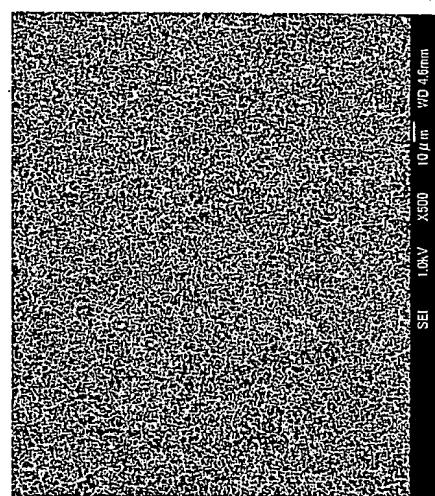


図 20 (a'')

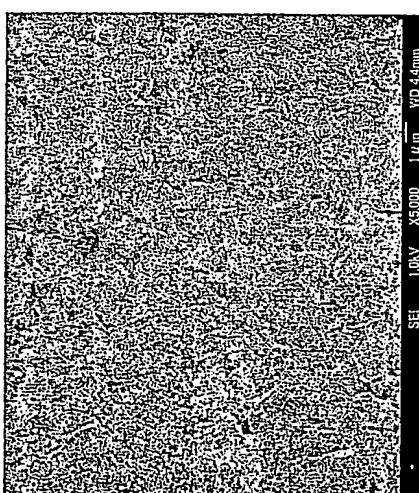


図 20 (b')

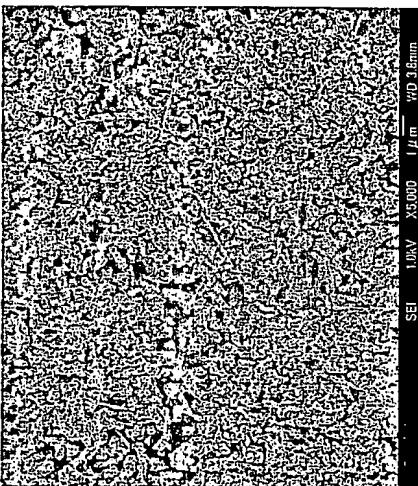
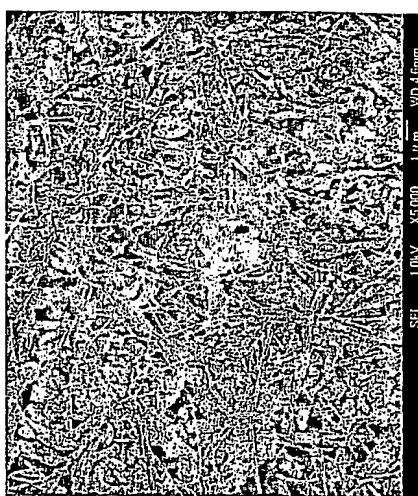


図 20 (c)



12/13

図 21(a')

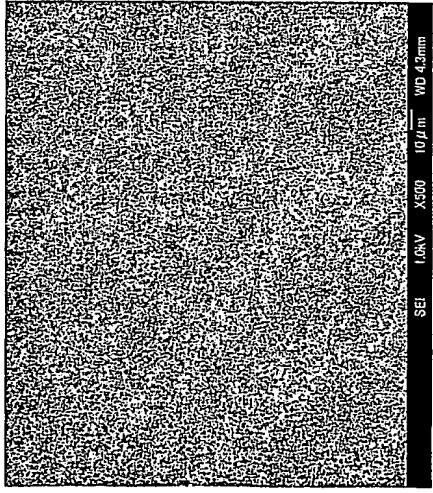


図 21(b)

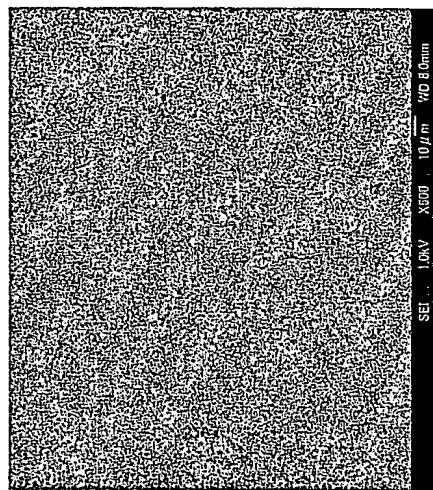


図 21(c)

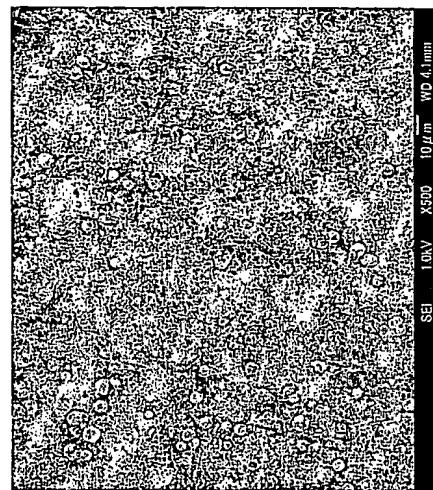


図 21(a')

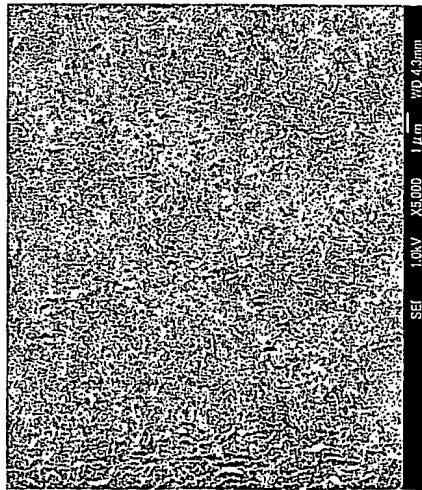


図 21(b')

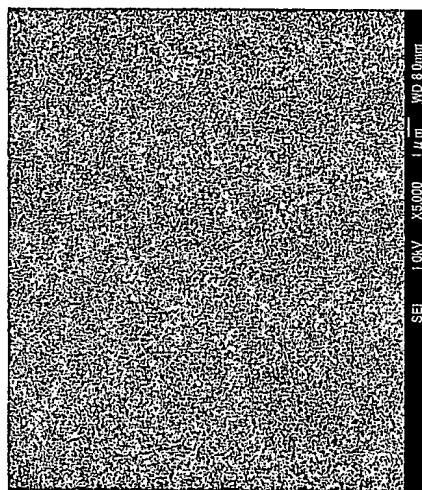


図 21(c')



13 / 13

図 19



図 22 (a)



図 22 (b)

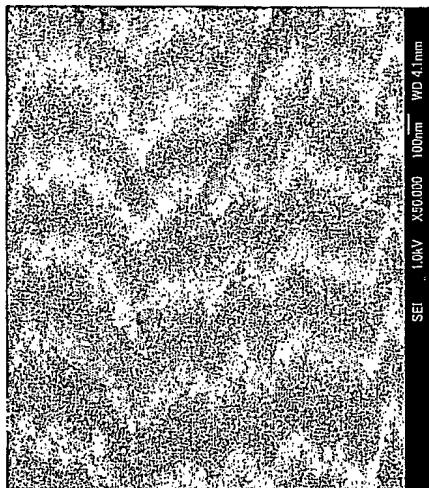
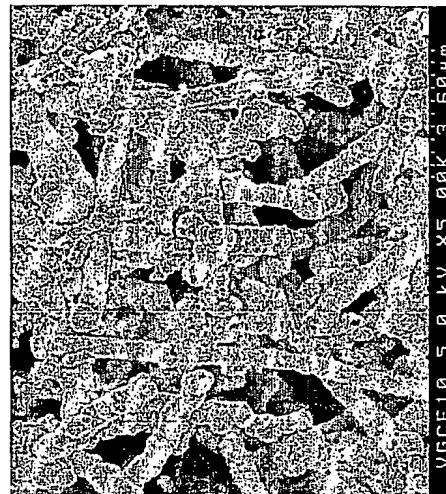
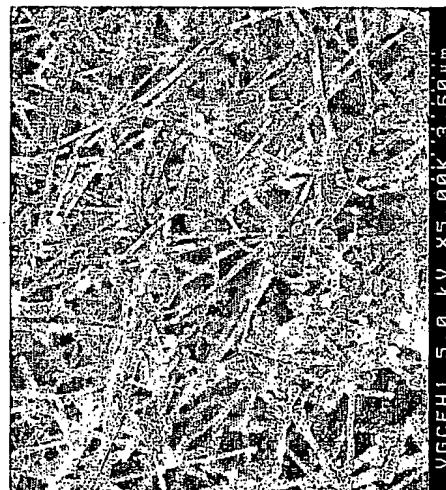


図 23 (a)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C25D7/00, 15/02, C23C18/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C25D7/00, 15/02, C23C18/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 54-68727 A (Nippon Carbon Co., Ltd.), 02 June, 1979 (02.06.79), Claims; page 2, lower right column, lines 2 to 6 (Family: none)	1-3, 5, 10, 13, 15
X	JP 4-45600 B2 (Uemura Kogyo Kabushiki Kaisha), 27 July, 1992 (27.07.92), Claims; column 11, lines 21 to 41 (Family: none)	1-5, 10, 13, 14
X	JP 4-158932 A (Eagle Kogyo Co., Ltd.), 02 June, 1992 (02.06.92), Claims (Family: none)	1-3, 6, 10, 13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 December, 2003 (01.12.03)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2003 (16.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13893

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-88482 A (Japan Science and Technology Corp.), 27 March, 2002 (27.03.02), Claims; Par. No. [0029]; Fig. 5 (Family: none)	1-3, 5, 6, 13
A	JP 3306606 B2 (Osaka Gas Co., Ltd.), 24 July, 2002 (24.07.02), (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl' C25D7/00, 15/02, C23C18/52

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl' C25D7/00, 15/02, C23C18/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 54-68727 A (日本カーボン株式会社) 1979. 06. 02, 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第2-6行 (ファミリーなし)	1-3, 5, 10, 13, 15
X	J P 4-45600 B2 (上村工業株式会社) 1992. 07. 27, 特許請求の範囲, 第11欄第21-41行 (ファミリーなし)	1-5, 10, 13, 14

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」ニ頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 01.12.03	国際調査報告の発送日 16.12.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 日比野 隆治 電話番号 03-3581-1101 内線 3423

4 E 9043

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 4-158932 A (イーグル工業株式会社) 1992. 06. 02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 6, 10, 13
X	J P 2002-88482 A (科学技術振興事業団) 2002. 03. 27, 特許請求の範囲, 段落0029, 図5 (フ アミリーなし)	1-3, 5, 6, 13
A	J P 3306606 B2 (大阪瓦斯株式会社) 2002. 07. 24 (ファミリーなし)	1-17